

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-339548**

(43)Date of publication of application : **21.12.1993**

(51)Int.Cl.

C09J115/02
C09J161/06

(21)Application number : **04-150275**

(71)Applicant : **BANDO CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **10.06.1992**

(72)Inventor : **ONOE SUSUMU**
FUJIWARA AKINORI
OONO KIMIMUTSU

(54) ADHESIVE FOR BONDING AROMATIC POLYAMIDE FIBER TO RUBBER COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive which firmly bonds an arom. polyamide fiber to a rubber compd.

CONSTITUTION: The title adhesive comprises a resorcinol-formalin resin and a latex component comprising a poly(2,3-dichloro-1,3-butadiene) latex and a rubber latex excellent in compatibility with a rubber in the rubber compd. to be bonded.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In adhesives which consist of resorcinol formalin resin and latex for pasting up aromatic polyamide textiles and a rubber compound, Adhesives of aromatic polyamide textiles and a rubber compound, wherein the above-mentioned latex consists of rubber latex excellent in the compatibility of 2,3-dichloro-1,3-butadiene latex and covering rubber in the above-mentioned rubber compound.

[Claim 2]Adhesives of aromatic polyamide textiles according to claim 1 and a rubber compound, wherein a solubility index (SP_1) of rubber latex fills a relation of $SP_2-1.0 \leq SP_1 \leq SP_2+1.0$ to a solubility index (SP_2) of covering rubber.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the adhesives of aromatic polyamide textiles and a rubber compound.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, industrial rubber products, such as a tire, a rubber hose, a transmission belt, and a conveyor belt, are reinforced using textile materials. Since it has the character which strength was generally large, and whose elastic modulus was high as compared with natural fibers, such as cotton, wool, and hemp, was excellent in the resistance to friction, for example, and was [be / no dimensional change by water or heat / almost] moreover excellent, the synthetic fiber is widely used as textile materials for reinforcement to apply. In particular, in the synthetic fiber, many a polyamide system and polyester system synthetic fiber materials, such as aliphatic polyamide textiles, aromatic polyamide textiles, and polyester fiber, are used as textile materials for reinforcement in recent years.

[0003]In order to paste up textiles and a rubber compound conventionally, the method of using as adhesives the mixture (henceforth "RFL") which consists of resorcinol formalin resin and rubber latex is known widely, and according to this method. A certain amount of adhesive strength can be obtained also between a synthetic fiber and a rubber compound. However, generally the adhesive strength obtained from the wettability of a synthetic fiber to RFL being bad is insufficient.

[0004]Then, in order to heighten the adhesive strength of a synthetic fiber and a rubber compound, the method of using various RFL(s) is proposed. For example, "the method of using RFL which mixes epichlorohydrin rubber latex and chloroprene rubber latex to resorcinol formalin resin in adhesion with a polyamide fiber and chloroprene rubber" is proposed by JP,49-96048,A. "The method of pasting up rubber on textiles using RFL which consists of chloroprene dichloro butadiene copolymer latex and resorcinol formalin resin" is proposed by JP,59-89375,A. On the other hand, about rubber, it does not come to accept crude rubber, styrene-butadiene rubber, etc. in recent years, High saturation nitrile rubber, ethylene-propylene rubber, chlorinated polyethylene, The rubber (refer to JP,1-311158,A) etc. which mixed methacrylic acid zinc to the hydro rubber which consists of chlorosulfonated polyethylene, epichlorohydrin rubber, fluorocarbon rubber, and an ethylene nature unsaturation nitril conjugated diene system copolymer, High saturation or full saturation rubber is used in various fields, and adhesion with a synthetic fiber is much more difficult for the starting special rubber.

[0005]Then, also about adhesion with the starting rubber and textiles to JP,61-207442,A. "For example, the high saturated hydrocarbon rubber containing a nitrile group like hydrogenation nitrile rubber is faced pasting textiles, The method of using RFL which consists of a halogen-containing polymer and resorcinol formalin resin, such as an epichlorohydrin polymer, chloroprene rubber, chlorosulfonated polyethylene, and chlorinated polyethylene," is proposed.

[0006]However, aromatic polyamide textiles are compared with conventional aliphatic polyamide textiles and polyester fiber, The surface is inertness much more and are remarkably inferior to the wettability to RFL, Therefore, when the vulcanization adhesion composite of aromatic polyamide textiles and rubber is used under the severe condition which large shearing produces between textiles and rubber in response to dynamic external force, such as crookedness, compression, and extension, under hot environments, according to the conventional adhesion method which was described above. As a result of adhesive strength's being insufficient for all, exfoliation destruction arises in the interface of textiles and rubber, the life of a product becomes short, and the characteristic which was excellent in aromatic polyamide

[0007]To JP,2-175974,A. Although "the method of processing by RFL which has adhesion rubber latex which lessens coating weight to the aromatic polyamide textiles of RFL containing halogen-containing polymer latex as much as possible in order to control the fall of bending fatigue nature, and has covering rubber and compatibility at the 2nd process" is indicated, In this case, adhesive strength varies in connection with dispersion in the coating weight of RFL, and, as a result, a good dynamic shearing adhesion fatigability is not obtained.

[0008]This invention is made in view of such a problem that a Prior art has, and the purpose is to provide the adhesives on which aromatic polyamide textiles and a rubber compound can be pasted up firmly.

[0009]

[Means for Solving the Problem]To achieve the above objects, in adhesives which consist of resorcinol formalin resin and latex for a gist of this invention to paste up aromatic polyamide textiles and a rubber compound, Adhesives of aromatic polyamide textiles and a rubber compound, wherein the above-mentioned latex consists of rubber latex excellent in the compatibility of 2,3-dichloro-1,3-butadiene (henceforth "2 and 3-DCB") latex and covering rubber in the above-mentioned rubber compound are considered as the first invention, In the first above-mentioned invention, a solubility index (SP_1) of rubber latex receives a solubility index (SP_2) of covering rubber, Adhesives of aromatic polyamide textiles and a rubber compound filling a relation of $SP_2 - 1.0 \leq SP_1 \leq SP_2 + 1.0$ are considered as the second invention.

[0010]Resorcinol formalin resin used in this invention, It is the same as what is conventionally used in adhesion with rubber and a synthetic fiber, and it is the initial condensate produced by making condense resorcinol and formalin under existence of a basic catalyst by a ratio of resorcinol/formalin = 1 / 3 - 3/1, and is usually used as 5 to 80% of the weight of solution. Latex containing 2 and 3-DCB has strong compatibility over aromatic polyamide textiles, is excellent also in wettability, and forms a glue line with high cohesive force between aromatic polyamide textiles. The compatibility of 2,3-DCB to aromatic polyamide textiles is what is depended on an operation of chlorine, RFL in particular in which a chlorine content contains few polymers rather than 40 % of the weight cannot paste up aromatic polyamide textiles and rubber powerfully by the above-mentioned effect becoming scarce if a chlorine content in a polymer becomes less than 45 % of the weight. As rubber latex (namely, adhesion rubber) excellent in compatibility with covering rubber, generally, although an unvulcanized rubber of similar structure is used in terms of the same unvulcanized rubber as covering rubber, or chemical structure, Since it has covering rubber and compatibility when polarity which the adhesion rubber has, i.e., a solubility index, (henceforth a "SP value") approximates with the value of covering rubber even if it is an unvulcanized rubber which has different chemical structure, By blending a suitable vulcanizing agent with a covering rubber compound beforehand according to adhesion rubber to be used, both compatibility is securable. Although various methods of calculating the above-mentioned SP value are known, they are usually called for by a method of Small. This method is J. Paint Technol., 42, and 76 (1970), for example.; It is indicated to NewValues of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data. Especially in this specification, an SP value of rubber latex (adhesion rubber) in RFL is called " SP_1 ", and especially an SP value of covering rubber in a rubber compound is called " SP_2 ."

[0011]About loadings of resorcinol formalin resin and latex, it is preferred about resorcinol formalin resin 100 weight section the range of 100 to 900 weight section and to contain latex in the range of 200 to 800 weight section especially. When loadings of latex separate from these ranges, aromatic polyamide textiles and a rubber compound cannot be pasted up firmly. As for 2 in latex, and especially a compounding ratio of 3-DCB latex and adhesion rubber latex, it is preferred that 20 to 80 % of the weight of 2 and 3-DCBs are in 40 to 60% of the weight of a range. It is because it will be easy to produce variation in adhesive strength and adhesive strength will decline, if loadings of 2 and 3-DCB separate from these ranges.

[0012]As for solids concentration in an adhesive composition, it is preferred that it is in 10 to 50% of the weight of a range. Processing of aromatic polyamide textiles by adhesives can be performed by heat-treating if needed, after these textiles are immersed in a solution which has an adhesives presentation. What is necessary is for what is necessary to be just to perform this heat treatment at temperature which is sufficient for carrying out reaction fixing of the adhesives made to adhere to textiles, and just to usually process it for several minutes at temperature of 373-543K

solution of an isocyanate, epoxy compounds, or these mixtures. What is necessary is for this processing to also immerse aromatic polyamide textiles in the above-mentioned solution, to heat-treat them if needed, and just to fix the above-mentioned compound to textiles. Especially as an isocyanate compound to apply, although not limited, For example, polyisocyanates, such as tolylene diisocyanate, meta-phenylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, and polymethylene polyphenyl diisocyanate, can be used conveniently.

[0014]To starting polyisocyanate, like trimethylolpropane and pentane erythritol, Polyhydric alcohol addition polyisocyanate produced by making a compound which has active hydrogen two or more react to intramolecular, Blocking agents, such as phenols, tertiary alcohol, and secondary amine, can be made to be able to react to the above-mentioned polyisocyanate, and block polyisocyanate which blocked an isocyanate group of polyisocyanate can also be conveniently used as a polyisocyanate compound.

[0015]As an epoxy compound, a poly epoxy compound which has two or more epoxy groups in intramolecular is preferred, For example, polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, glycerin, sorbitol, and pentaerythritol, A resultant of polyalkylene glycols, such as a polyethylene glycol, and a containing halogen epoxy compound like epichlorohydrin, A resultant of polyhydric phenol, such as resorcinol, bis(4-hydroxyphenyl)dimethylethane, phenol formamide resin, and resorcinol formamide resin, phenol resin, and a containing halogen epoxy compound like epichlorohydrin is used preferably.

[0016]As an organic solvent for forming a solution of an isocyanate compound or an epoxy compound which was described above, Although not limited in particular, ester, such as aliphatic series ketone, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, xylene, and toluene, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and amyl acetate, etc. are usually used suitably. Although solids concentration in particular in a solution to apply is not limited, 10 to 50% of the weight of a range is usually preferred for it.

[0017]Processing by a solution of an isocyanate compound or an epoxy compound to apply activates the surface of aromatic polyamide textiles, improves the wettability of textiles to RFL of this invention, reacts to a methylol group which resorcinol formalin resin of this invention has further, and forms a firm glue line.

[0018]Subsequently aromatic polyamide textiles processed as mentioned above are stuck with a rubber compound, and vulcanization adhesion is carried out by the usual processing condition known in the rubber compound. Although covering rubber in particular pasted up with adhesives of this invention is not limited, For example, crude rubber, styrene-butadiene rubber, chloroprene rubber, Acrylonitrile-butadiene rubber, ethylene-propylene rubber, chlorinated polyethylene, It is applicable to rubber etc. which mixed methacrylic acid zinc to hydro rubber which consists of chlorosulfonated polyethylene, epichlorohydrin rubber, fluorocarbon rubber, and an ethylene nature unsaturation nitril conjugated diene system polymer.

[0019]The starting rubber can also contain suitably various reinforcement nature bulking agents known as a usual rubber compound, an antiaging agent, a plasticizer, a vulcanizing assistant, processing aid, etc., respectively.

[0020]

[Function]Since rubber latex excellent in the compatibility of 2 with high compatibility with aromatic polyamide textiles, 3-DCB, and covering rubber is contained in latex of the adhesives by this invention, aromatic polyamide textiles and covering rubber are pasted up firmly. And the fiber reinforcement rubber compound excellent also in the dynamic shearing adhesion fatigability can be obtained in an operation of 2 and 3-DCB. When the solubility index (SP_1) of rubber latex fills the relation of $SP_2-1.0$

$\leq SP_1 \leq SP_2+1.0$ to the solubility index (SP_2) of covering rubber, textiles and a rubber compound are pasted up still more firmly.

[0021]

[Example]Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples. First, the feature of the latex used in this example and rubber is explained.

(2, 3-DCB latex) That whose SP value it is a thing by TOSOH CORP. and is 9.3 in 35 % of the weight of solid content.

(It is called polyvinyl chloride latex and the following "PVC latex") That whose SP value it is a thing of the trade name by Nippon Zeon Co., Ltd. "ZEON 150X50", and is 35 % of the weight of solid content, and is 9.7 in 57 % of the weight of chlorine contents of polyvinyl chloride.

(It is called chloroprene rubber latex and the following "CR latex") That whose SP value it is a thing of

is 9.2 in 41 % of the weight of chlorine contents of chloroprene rubber.

(Natural rubber latex) The SP value which is crude rubber in 35 % of the weight of solid content is a thing of 8.3.

(It is called acrylonitrile butadiene rubber latex and the following "NBR latex") It is a thing of the trade name by Nippon Zeon Co., Ltd. "Nipol1562", and an SP value is a thing of 9.7.

(Chloroprene rubber) It is a thing of the trade name by Showa Denko K.K. "neoprene WRT", and an SP value is a thing of 9.2.

(It is called acrylonitrile-butadiene rubber and the following "nitrile rubber") It is a thing of the trade name by Nippon Zeon Co., Ltd. "Nipol1043", and an SP value is a thing of 9.7. and an aromatic polyamide fiber cord (the trade name by Teijin, Ltd. "theque NORA".) After 1500D/1x3 were immersed in the treating solution of the presentation shown in the following table 1, it heat-treated for 2 minutes by 473K, and after sticking each fiber cord after heat treatment on each sheet of unvulcanized rubber compound A shown in the following table 2, B, or C, it vulcanized for 30 minutes by 423K, and the bonded object was obtained. And the 180-degree exfoliation adhesive strength between a fiber cord and rubber was measured by a part for 100-mm/in exfoliation speed with the friction test machine about this bonded object. This result is shown in Table 1. Since the dynamic shearing adhesion fatigue test was also done, based on the result, the number of times until it can draw out the fiber cord of the thing of each example and each comparative example is also collectively shown in Table 1. As it is indicated in drawing 1 as a dynamic shearing adhesion fatigue test, it is "an examination which evaluates an adhesion fatigability by the number of times of up-and-down motion until it embeds the fiber cord 1 at the 10-mm-thick rubber piece 2, it carries out shearing fatigue in a 10-Hz cycle with the power of 98**69N and it can draw out the fiber cord 1."

[0022]

[Table 1]

		実 施 例					比 較 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
処 理 液 (重 量 部)	レゾルシン	5	5	5	5	5	5	5	5
	ホルマリン	3	3	3	3	3	3	3	3
	2、3DCBラテックス	40	40	40	50	60			
	PVCラテックス						40	40	40
	天然ゴムラテックス	20			20	20	20		
	NBRラテックス		20					20	
	CRラテックス			20					20
	水	84	84	84	84	84	84	84	84
剥 離 力 (N / 本)	未加硫ゴム (A) 天然ゴム	140	40	140	145	150	130	35	140
	未加硫ゴム (B) クロロプレンゴム	150	140	160	160	165	160	150	170
	未加硫ゴム (C) ニトリルゴム	40	170	150	40	30	35	165	150
動 接 的 着 剪 疲 断 劣 性 (回 数) (×10 ³)	未加硫ゴム (A)	3	0.2	3	4	5	0.5	0.3	0.3
	未加硫ゴム (B)	2	2	4	4	5	0.5	0.5	0.4
	未加硫ゴム (C)	0.3	3	5	0.3	0.5	0.3	0.4	0.4
	未加硫ゴム (C)	0.3	3	5	0.3	0.5	0.3	0.4	0.4

[0023]

[Table 2]

未加硫ゴム配合物 A	重量部	未加硫ゴム配合物 B	重量部
天然ゴム	100	クロロプレンゴム	100
亜鉛華	5	酸化マグネシウム	4
ステアリン酸	2	酸化亜鉛	5
硫黄	2.5	SRFカーボンブラック	40
FEFカーボンブラック	45	2-メルカプトイミダゾリン	0.5
プロセス油	5	N、N'-ジ-β-ナフチル-	0.5
N-オキシジェチレン-2-	1	p-フェニレンジアミン	
ベンゾチアジルスルフェン		2, 2, 4-トリメチル-	0.5
アミド		1, 2-ジヒドロキノリン	
2, 2, 4-トリメチル-	0.2	プロセス油	10
1, 2-ジヒドロキノリン		ステアリン酸	0.5
未加硫ゴム配合物 C	重量部		
ニトリルゴム	100		
亜鉛華1号	5		
ステアリン酸	1		
硫黄	0.5		
SRFカーボンブラック	40		
テトラメチルチウラム	2		
ジスルフィド			
メルカプトベンゾチアゾール	0.5		

[0024] So that clearly [Table 1] in the adhesives of Example 1. Since natural rubber latex ($SP_1=8.3$) is contained, when aromatic polyamide textiles are processed using these adhesives, these textiles and rubber also paste up covering rubber powerfully as it is the same crude rubber ($SP_2=8.3$) (exfoliation power is high). Since SP_2 of chloroprene rubber resembles the value of crude rubber also when covering rubber is chloroprene rubber ($SP_2=9.2$) with the adhesives (difference =0.9), these textiles and rubber paste up powerfully. However, 1.4 has a difference with SP_1 of the natural rubber latex contained in adhesives in this case as covering rubber is nitrile rubber ($SP_2=9.7$), and since it is large, the adhesive strength of aromatic polyamide textiles and rubber is low.

[0025] If the adhesives of Example 2 contain NBR latex ($SP_1=9.7$) and process aromatic polyamide textiles using these adhesives, When covering rubber is crude rubber ($SP_2=8.3$), 1.4 has a difference with the SP value of NBR latex, and since it is large, the adhesive strength of these textiles and rubber is low. However, in these adhesives, if covering rubber is chloroprene rubber ($SP_2=9.2$) or nitrile rubber ($SP_2=9.7$), The SP value of these covering rubber and the SP value of NBR latex approximate, or

[0026] If the adhesives of Example 3 contain CR latex ($SP_1=9.2$) and process aromatic polyamide textiles using these adhesives, Covering rubber either nitrile rubber ($SP_2=9.7$) crude rubber ($SP_2=8.3$) or chloroprene rubber ($SP_2=9.2$) The SP value of these covering rubber and the SP value of CR latex approximate, or (difference ≈ 0.5 or 0.9) since it is the same, aromatic polyamide textiles and these covering rubber are pasted up powerfully.

[0027] To combination of Example 1, Example 4 and Example 5 increase the quantity of 2 and 3-DCB, and the exfoliation power of aromatic polyamide textiles and covering rubber is increasing them from the above-mentioned Example 1. Moreover, as for Example 4, only a part to increase the quantity of 2 and 3-DCB has much number of times of up-and-down motion until it can draw out a fiber cord from Example 1, and Example 5 has still more the number of times than Example 4. Thus, by adding 2 and 3-DCB shows that a dynamic shearing adhesion fatigability is improved.

[0028] The comparative example 1, the comparative example 2, and the comparative example 3 replace 2 of Example 1, Example 2, and Example 3, and 3-DCB latex by PVC latex, respectively. Although the tendency of the exfoliation power of these each comparative example is the same as that of an example almost, there is little number of times of up-and-down motion until all can draw out a fiber cord, and it turns out that it is inferior to a dynamic shearing adhesion fatigability.

[0029]

[Effect of the Invention] Since 2 [excellent in compatibility with aromatic polyamide textiles] and rubber latex excellent in the compatibility of 3-DCB and covering rubber are contained, the adhesives concerning this invention can paste up aromatic polyamide textiles and various rubber compounds powerfully. And the fiber reinforcement rubber compound excellent also in the dynamic shearing adhesion fatigability can be obtained by containing 2 and 3-DCB. Therefore, the adhesives by this invention can be used very conveniently for adhesion of the rubber in products, such as a belt for transmitting power, a conveyor belt, and a tire, and the textiles for reinforcement.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure explaining a dynamic shearing adhesion fatigue testing method.

[Description of Notations]

1 --- Fiber cord

2 --- Rubber piece

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339548

(43)公開日 平成 5 年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 115/02	J E E	8218-4 J		
161/06	J E T	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-150275	(71)出願人	000005061 バンドー化学株式会社 兵庫県神戸市兵庫区明和通 3 丁目 2 番15号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 6 月10日	(72)発明者	尾上 勲 兵庫県神戸市兵庫区明和通 3 丁目 2 番15号 バンドー化学株式会社内
		(72)発明者	藤原 章憲 兵庫県神戸市兵庫区明和通 3 丁目 2 番15号 バンドー化学株式会社内
		(72)発明者	大野 公睦 兵庫県神戸市兵庫区明和通 3 丁目 2 番15号 バンドー化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 角田 嘉宏

(54)【発明の名称】 芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物との接着剤

(57)【要約】

【目的】 芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物とを強固に接着し得る接着剤を提供する。

【構成】 芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物とを接着させるためのレゾルシン・ホルマリン樹脂とラテックスとからなる接着剤中のラテックスが、2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンラテックスと上記ゴム配合物中の被着ゴムとの相溶性に優れたゴムラテックスとからなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物とを接着させるためのレゾルシン・ホルマリン樹脂とラテックスとからなる接着剤において、上記ラテックスが、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンラテックスと上記ゴム配合物中の被着ゴムとの相溶性に優れたゴムラテックスとからなることを特徴とする芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物との接着剤。

【請求項2】 ゴムラテックスの溶解度指数 (SP_1) が被着ゴムの溶解度指数 (SP_2) に対し、 $SP_2 - 1.0 \leq SP_1 \leq SP_2 + 1.0$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物との接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物との接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 一般に、タイヤ、ゴムホース、伝動ベルト、コンベヤベルト等の工業用ゴム製品は、繊維材料を用いて補強されている。合成繊維は、例えば、綿、羊毛、麻等の天然繊維と比較して、一般に強度が大きく、弾性率が高く、摩擦に対する抵抗に優れ、しかも、水や熱による寸法変化が殆どない等、優れた性質を有しているので、係る補強用繊維材料として、広く用いられている。特に、近年、合成繊維の中では、脂肪族ポリアミド繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリエステル繊維等、ポリアミド系およびポリエステル系合成繊維材料が補強用繊維材料として多く用いられている。

【0003】 従来、繊維とゴム配合物とを接着するには、レゾルシン・ホルマリン樹脂とゴムラテックスとからなる混合物（以下「RFL」ともいう）を接着剤として用いる方法が広く知られており、この方法によれば、合成繊維とゴム配合物との間にもある程度の接着力を得ることができる。しかし、一般に合成繊維はRFLに対する濡れ性が悪いことから、得られる接着力は不十分である。

【0004】 そこで、合成繊維とゴム配合物との接着力を高めるために、種々のRFLを用いる方法が提案されている。例えば、特開昭49-96048号公報には、「ポリアミド繊維とクロロプレンゴムとの接着において、エピクロロヒドリンゴムラテックスとクロロプレンゴムラテックスとをレゾルシン・ホルマリン樹脂に混合してなるRFLを用いる方法」が提案されている。また、特開昭59-89375号公報には、「クロロプレン-ジクロロブタジエン共重合体ラテックスとレゾルシン・ホルマリン樹脂からなるRFLを用いて、ゴムを繊維に接着する方法」が提案されている。他方、ゴムについては、近年、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム等

のみならず、高飽和ニトリルゴム、エチレン・プロピレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴムおよびエチレン性不飽和ニトリル共役ジエン系共重合体からなる水素化ゴムにメタクリル酸亜鉛を混合したゴム（特開平1-311158号参照）等、高飽和もしくは完全飽和ゴムが種々の分野にて用いられており、係る特殊ゴムは合成繊維との接着が一層困難である。

【0005】 そこで、係るゴムと繊維との接着についても、特開昭61-207442号公報には、「例えば、水添ニトリルゴムのようなニトリル基を含有する高飽和炭化水素ゴムを繊維に接着するに際して、エピクロロヒドリン重合体、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン等の含ハロゲン重合体とレゾルシン・ホルマリン樹脂とからなるRFLを用いる方法」が提案されている。

【0006】 しかしながら、芳香族ポリアミド繊維は、従来の脂肪族ポリアミド繊維やポリエステル繊維に比べて、その表面が一層不活性であって、RFLに対する濡れ性に著しく劣り、従って、芳香族ポリアミド繊維とゴムとの加硫接着複合物を高温度環境下、屈曲、圧縮、伸長等の動的外力を受けて繊維とゴムとの間に大きい剪断が生じる過酷な条件下で用いた場合、上記したような従来の接着方法によれば、いずれも接着力が不足する結果、繊維とゴムとの界面に剥離破壊が生じて製品の寿命が短くなり、芳香族ポリアミド繊維の優れた特性が十分に活かされない。

【0007】 さらに、特開平2-175974号公報には、「屈曲疲労性の低下を抑制するために含ハロゲン重合体ラテックスを含むRFLの芳香族ポリアミド繊維への付着量をできるだけ少なくし、第2工程で被着ゴムと相溶性のある接着ゴムラテックスを有するRFLで処理する方法」が開示されているが、この場合、RFLの付着量のばらつきに伴って接着力がばらつき、その結果、良好な動的剪断接着疲労性が得られない。

【0008】 本発明は従来の技術の有するこのような問題点を鑑みてなされたものであって、その目的は、芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物とを強固に接着し得る接着剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明の要旨は、芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物とを接着させるためのレゾルシン・ホルマリン樹脂とラテックスとからなる接着剤において、上記ラテックスが、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン（以下「2, 3-DCB」という）ラテックスと上記ゴム配合物中の被着ゴムとの相溶性に優れたゴムラテックスとからなることを特徴とする芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物との接着剤を第一の発明とし、上記第一の発明において、ゴムラテックスの溶解度指数 (SP_1) が被着ゴム

の溶解度指数 (SP_2) に対し、 $SP_2 - 1.0 \leq SP_1 \leq SP_2 + 1.0$ の関係を満たすことを特徴とする芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物との接着剤を第二の発明とする。

【0010】本発明において用いるレゾルシン・ホルマリン樹脂は、従来よりゴムと合成繊維との接着において用いられているものと同じであり、レゾルシンとホルマリンとをレゾルシン/ホルマリン=1/3~3/1の比率で塩基性触媒の存在下で縮合させて得られる初期縮合物であって、通常、5~80重量%の水溶液として用いられる。また、2, 3-DCBを含むラテックスは芳香族ポリアミド繊維に対する親和性が強く、濡れ性にも優れ、芳香族ポリアミド繊維との間に凝集力の高い接着層を形成する。芳香族ポリアミド繊維に対する2, 3-DCBの親和性は塩素の作用によるものであって、重合体中の塩素含量が45重量%よりも少なくなると上記効果が乏しくなり、特に、塩素含量が40重量%よりも少ない重合体を含むRFLは、芳香族ポリアミド繊維とゴムとを強力に接着することができない。被着ゴムとの相溶性に優れたゴムラテックス（すなわち、接着ゴム）としては、一般的に、被着ゴムと同一の未加硫ゴムまたは化学構造の点からみて類似構造の未加硫ゴムが用いられるが、異なる化学構造を有する未加硫ゴムであっても、その接着ゴムの有する極性、すなわち、溶解度指数（以下「SP値」という）が被着ゴムのその値と近似しているときは被着ゴムと相溶性を有するので、用いる接着ゴムに応じて適当な加硫剤を予め被着ゴム配合物に配合しておくことによって、両者の相溶性を確保することができる。上記SP値を求める方法は種々知られているが、通常は、Smallの方法によって求められる。この方法は、例えば、J. Paint Technol., 42, 76(1970); New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Dataに記載されている。なお、本明細書においては、RFL中のゴムラテックス（接着ゴム）のSP値を特に「 SP_1 」といい、ゴム配合物中の被着ゴムのSP値を特に「 SP_2 」という。

【0011】レゾルシン・ホルマリン樹脂とラテックスの配合量については、レゾルシン・ホルマリン樹脂100重量部について、ラテックスを100~900重量部の範囲、特に200~800重量部の範囲で含有することが好ましい。ラテックスの配合量がこれらの範囲を外れるときは、芳香族ポリアミド繊維とゴム配合物とを強く接着することができない。また、ラテックス中の2, 3-DCBラテックスと接着ゴムラテックスの配合比は、2, 3-DCBが20~80重量%、特に40~60重量%の範囲にあることが好ましい。2, 3-DCBの配合量がこれらの範囲を外れると、接着力のバラツキが生じやすく、接着力が低下するからである。

【0012】また、接着剤組成物中の固形分濃度は、10~50重量%の範囲にあることが好ましい。接着剤に

よる芳香族ポリアミド繊維の処理は、該繊維を接着剤組成を有する溶液に浸漬した後、必要に応じて熱処理することによって行うことができる。この熱処理は、繊維に付着させた接着剤を反応定着させるに足る温度で行えばよく、通常、373~543Kの温度で数分間処理すればよい。

【0013】さらに、本発明の接着剤を使用する前に、芳香族ポリアミド繊維をイソシアネート、エポキシ化合物またはこれらの混合物の溶液で処理することもできる。この処理も、芳香族ポリアミド繊維を上記溶液に浸漬し、必要に応じて熱処理して、上記化合物を繊維に定着させればよい。係るイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート等のポリイソシアネートを好適に用いることができる。

【0014】また、係るポリイソシアネートにトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のように、分子内に活性水素を2以上有する化合物を反応させて得られる多価アルコール付加ポリイソシアネートや、上記ポリイソシアネートにフェノール類、第3級アルコール類、第2級アミン類等のブロック化剤を反応させて、ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートも、ポリイソシアネート化合物として好適に用いることができる。

【0015】エポキシ化合物としては、分子内に2以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物が好ましく、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールや、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールとエピクロロヒドリンのようなハロゲン含有エポキシ化合物との反応生成物や、レゾルシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルエタン、フェノール・ホルムアミド樹脂、レゾルシン・ホルムアミド樹脂等の多価フェノール類やフェノール樹脂とエピクロロヒドリンのようなハロゲン含有エポキシ化合物との反応生成物が好ましく用いられる。

【0016】上記したようなイソシアネート化合物またはエポキシ化合物の溶液を形成するための有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、通常、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、酢酸エチル、酢酸アミル等のエステル等が好適に用いられる。係る溶液における固形分濃度は、特に限定されるものではないが、通常、10~50重量%の範囲が好適である。

【0017】係るイソシアネート化合物又はエポキシ化合物の溶液による処理は、芳香族ポリアミド繊維の表面

を活性化させ、本発明のRFLに対する繊維の濡れ性を高め、さらには、本発明のレゾルシン・ホルマリン樹脂の有するメチロール基と反応し、強固な接着層を形成する。

【0018】以上のように処理した芳香族ポリアミド繊維は、次いでゴム配合物と密着され、そのゴム配合物において知られている通常の処理条件で加硫接着される。本発明の接着剤で接着される被着ゴムは特に限定されるものではないが、例えば、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴムおよびエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系重合体からなる水素化ゴムにメタクリル酸亜鉛を混合したゴム等に適用することができる。

【0019】係るゴムは、それぞれ、通常のゴム配合物として知られている種々の補強性充填剤、老化防止剤、可塑剤、加硫助剤、加工助剤等を適宜含有することもできる。

【0020】

【作用】本発明による接着剤のラテックス中には芳香族ポリアミド繊維との親和性が高い2、3-DCBと被着ゴムとの相溶性に優れたゴムラテックスが含まれているので、芳香族ポリアミド繊維と被着ゴムは強固に接着される。しかも、2、3-DCBの作用で、動的剪断接着疲労性にも優れた繊維補強ゴム配合物を得ることができる。また、ゴムラテックスの溶解度指数(SP_1)が被着ゴムの溶解度指数(SP_2)に対して、 $SP_2 - 1.0 \leq SP_1 \leq SP_2 + 1.0$ の関係を満たすことにより、繊維とゴム配合物は一層強固に接着される。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。まず、本実施例において使用するラテックスおよびゴムの特徴について説明する。

(2、3-DCBラテックス) 東ソー社製のもので、固形分35重量%で、SP値が9.3のもの。

(ポリ塩化ビニルラテックス、以下「PVCラテックス」という) 日本ゼオン社製の商品名「ゼオン150X50」のもので、固形分35重量%で、ポリ塩化ビニルの塩素含量57重量%で、SP値が9.7のもの。

(クロロプレンゴムラテックス、以下「CRラテックス」という) 電気化学工業社製の商品名「LV-60」のもので、固形分35重量%で、クロロプレンゴムの塩素含量41重量%で、SP値が9.2のもの。

10 (天然ゴムラテックス) 固形分35重量%で、天然ゴムのSP値が8.3のもの。

(アクリロニトリル・ブタジエンゴムラテックス、以下「NBRラテックス」という) 日本ゼオン社製の商品名「Nipol1562」のもので、SP値が9.7のもの。

(クロロプレンゴム) 昭和電工社製の商品名「ネオプレンWRT」のもので、SP値が9.2のもの。

20 (アクリロニトリル・ブタジエンゴム、以下「ニトリルゴム」という) 日本ゼオン社製の商品名「Nipol1043」のもので、SP値が9.7のもの。そして、芳香族ポリアミド繊維コード(帝人社製の商品名「テクノーラ」、1500D/1×3)を以下の表1に示す組成の処理液に浸漬した後、473Kで2分間熱処理し、熱処理後の各繊維コードを以下の表2に示す未加硫ゴム配合物A、BまたはCの各シートに密着させた後、423Kで30分間加硫して、接着物を得た。そして、この接着物について、剥離試験機にて剥離速度100mm/分で繊維コードとゴム間の180°剥離接着力を測定した。この結果を表1に示す。また、動的剪断接着疲労試験も行ったので、その結果に基づいて、表1には各実施例および各比較例のものの繊維コードが引き抜けるまでの回数も併せて示す。なお、動的剪断接着疲労試験とは、図1に示すように、「繊維コード1を厚み10mmのゴム片2に埋め込み、98±69Nの力で10Hzのサイクルで剪断疲労させ、繊維コード1が引き抜けるまでの上下動回数で接着疲労性を評価する試験」である。

【0022】

【表1】

		実 施 例					比 較 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
処 理 液 (重 量 部)	レゾルシン	5	5	5	5	5	5	5	5
	ホルマリン	3	3	3	3	3	3	3	3
	2、3DCBラテックス	40	40	40	50	60			
	PVCラテックス						40	40	40
	天然ゴムラテックス	20			20	20	20		
	NBRラテックス		20					20	
	CRラテックス			20					20
	水	84	84	84	84	84	84	84	84
剝 離 力 (N / 本)	未加硫ゴム (A) 天然ゴム	140	40	140	145	150	130	35	140
	未加硫ゴム (B) クロロプレンゴム	150	140	160	160	165	160	150	170
	未加硫ゴム (C) ニトリルゴム	40	170	150	40	30	35	165	150
動 接 的 着 剪 疲 断 劣 性 (回 数) ($\times 10^3$)	未加硫ゴム (A)	3	0.2	3	4	5	0.5	0.3	0.3
	未加硫ゴム (B)	2	2	4	4	5	0.5	0.5	0.4
	未加硫ゴム (C)	0.3	3	5	0.3	0.5	0.3	0.4	0.4

【0023】

【表2】

未加硫ゴム配合物 A	重量部	未加硫ゴム配合物 B	重量部
天然ゴム	100	クロロプレンゴム	100
亜鉛華	5	酸化マグネシウム	4
ステアリン酸	2	酸化亜鉛	5
硫黄	2.5	SRFカーボンブラック	40
FEFカーボンブラック	45	2-メルカプトイミダゾリン	0.5
プロセス油	5	N、N'-ジ-β-ナフチル-	0.5
N-オキシジエチレン-2-	1	p-フェニレンジアミン	
ベンゾチアジルスルフェン		2, 2, 4-トリメチル-	0.5
アミド		1, 2-ジヒドロキノリン	
2, 2, 4-トリメチル-	0.2	プロセス油	10
1, 2-ジヒドロキノリン		ステアリン酸	0.5
未加硫ゴム配合物 C	重量部		
ニトリルゴム	100		
亜鉛華1号	5		
ステアリン酸	1		
硫黄	0.5		
SRFカーボンブラック	40		
テトラメチルチウラム	2		
ジスルフィド			
メルカプトベンゾチアゾール	0.5		

【0024】表1に明らかなように、実施例1の接着剤には、天然ゴムラテックス ($SP_1 = 8.3$) が含まれているので、この接着剤を用いて芳香族ポリアミド繊維を処理した場合、被着ゴムも同じ天然ゴム ($SP_2 = 8.3$) であると、該繊維とゴムとが強力に接着する (剥離力が高い)。同接着剤で被着ゴムがクロロプレンゴム ($SP_2 = 9.2$) のときも、クロロプレンゴムの SP_2 が天然ゴムのその値に近似しているので (差 = 0.9)、該繊維とゴムとが強力に接着する。しかし、この場合、被着ゴムがニトリルゴム ($SP_2 = 9.7$) であると、接着剤中に含まれる天然ゴムラテックスの SP_1 との差が1.4もあって大きいので、芳香族ポリアミド繊維とゴムとの接着力は低い。

【0025】また、実施例2の接着剤はNBRラテックス ($SP_1 = 9.7$) を含んでおり、この接着剤を用いて芳香族ポリアミド繊維を処理すると、被着ゴムが天然

ゴム ($SP_2 = 8.3$) の場合、NBRラテックスの SP 値との差が1.4もあって大きいので、該繊維とゴムとの接着力は低い。しかし、この接着剤において、被着ゴムがクロロプレンゴム ($SP_2 = 9.2$) またはニトリルゴム ($SP_2 = 9.7$) であると、これら被着ゴムの SP 値とNBRラテックスの SP 値が近似しているか (差 = 0.5) 又は同じなので、芳香族ポリアミド繊維とこれら被着ゴムは強力に接着される。

【0026】また、実施例3の接着剤はCRラテックス ($SP_1 = 9.2$) を含んでおり、この接着剤を用いて芳香族ポリアミド繊維を処理すると、被着ゴムがニトリルゴム ($SP_2 = 9.7$)、天然ゴム ($SP_2 = 8.3$) またはクロロプレンゴム ($SP_2 = 9.2$) のいずれでも、これら被着ゴムの SP 値とCRラテックスの SP 値が近似しているか (差 = 0.5 又は 0.9) または同じなので、芳香族ポリアミド繊維とこれら被着ゴムは

強力に接着される。

【0027】実施例4、実施例5は実施例1の配合に対して、2、3-D C Bを増量したものであり、芳香族ポリアミド繊維と被着ゴムとの剥離力は上記実施例1より増加している。その上、2、3-D C Bが増量されている分だけ、実施例4は実施例1より繊維コードが引き抜けるまでの上下動回数が多く、実施例5は実施例4よりさらにその回数が多い。このように、2、3-D C Bが添加されることによって動的剪断接着疲労性が改善されることが分かる。

【0028】また、比較例1、比較例2、比較例3はそれぞれ実施例1、実施例2、実施例3の2、3-D C BラテックスをPVCラテックスに置換したものである。これら各比較例の剥離力の傾向はほぼ実施例と同様であるが、いずれも繊維コードが引き抜けるまでの上下動回数が少なく、動的剪断接着疲労性に劣ることが分かる。

【0029】

*

【発明の効果】本発明に係る接着剤は芳香族ポリアミド繊維との親和性に優れた2、3-D C Bと被着ゴムとの相溶性に優れたゴムラテックスが含まれているので、芳香族ポリアミド繊維と種々のゴム配合物を強力に接着することができる。しかも、2、3-D C Bが含まれていることにより、動的剪断接着疲労性にも優れた繊維補強ゴム配合物を得ることができる。従って、本発明による接着剤は、動力伝達用ベルトやコンベヤベルト、タイヤ等の製品におけるゴムと補強用繊維の接着に極めて好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】動的剪断接着疲労試験方法を説明する図である。

【符号の説明】

1…繊維コード

2…ゴム片

【図1】

